



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 557 730 A1**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **93101290.0**

51 Int. Cl.⁵: **D06L 3/02, C11D 3/39**

22 Anmeldetag: **28.01.93**

30 Priorität: **10.02.92 DE 4203797**

71 Anmelder: **BAYER AG**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
01.09.93 Patentblatt 93/35

D-51368 Leverkusen(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
DE FR GB IT

72 Erfinder: **Raimann, Wolfgang**
Bergstrasse 84
W-5068 Odenthal-Glöbusch(DE)
Erfinder: **Pfeiffer, Josef, Dipl.-Ing.**
Maashofstrasse 25
W-5090 Leverkusen 3(DE)

54 **Bleichregulator-Zusammensetzungen und Bleichverfahren damit.**

57 Es werden ökologisch gut verträgliche Bleichregulator-Zusammensetzungen beschrieben, die in wasser- und alkalifreier Form aus Magnesium-Ionen, zugesetzt beispielsweise in Form von Magnesiumoxid, Gluconsäure und Nitilotriessigsäure bestehen und weiterhin Zitronensäure enthalten können. Sie enthalten keine Ethylendiamintetraessigsäure (EDTA), keine Phosphate und keine Phosphonate.

EP 0 557 730 A1

Die Erfindung betrifft Bleichregulator(Stabilisator)-Zusammensetzungen für die Bleiche mit H_2O_2 mit einem Gehalt an Gluconsäure, Nitrilotriessigsäure und Magnesium in ionischer Form, zu denen weiterhin ein Gehalt an Zitronensäure treten kann. Solche Bleichregulatoren werden in wäßriger, alkalisch eingestellter Lösung eingesetzt.

5 Natürliche pflanzliche Fasern, wie Baumwolle, Sisal, Jute u.a. enthalten in roher Form Wachse, Fette und andere Pflanzenbestandteile, die eine gelblich-braune Färbung der Faser verursachen. Dadurch sind nicht alle gewünschten Einfärbungen möglich; Einfärbungen fallen zudem unegal aus. Zur Entfernung der unerwünschten nicht-faserigen Bestandteile und zum Zerstören der die gelblich-braune Färbung hervorru-
10 fenden Stoffe wird daher eine Behandlung dieser Fasern vorgenommen, in der Bleichen und Waschen kombiniert sind. Eine solche Behandlung kann angewandt werden auf die Fasern der genannten Herkunft, auf daraus hergestellte Garne und auf Gewebe, Gewirke oder Vliese solcher Fasern. Diese Behandlung kann weiterhin angewandt werden auf Gemische solcher Fasern mit synthetischen Fasern und daraus hergestellte Erzeugnisse.

Für die Durchführung der genannten kombinierten Behandlung werden sogenannte Bleichflotten einge-
15 setzt, die Wasser, Wasserstoffperoxid, Netz-/Wasch- und Emulgiermittel, Alkali zur pH-Einstellung und H_2O_2 -Regulatoren (Stabilisatoren) enthalten. Als Regulatoren wurden lange Zeit beispielsweise Na-Silikat und anorganische Phosphate eingesetzt. Wegen der Überdüngung der Abwässer wurden später die anorganischen Phosphate durch (Poly)-Phosphonate ersetzt. Diese Phosphonate sind jedoch schwer oder gar nicht abbaubar und belasten somit in einer anderen Weise erneut die Abwässer. Auch die biologisch
20 nicht abbaubare Ethylendiamin-tetraessigsäure (EDTA), die zudem vom Klärschlamm nicht absorbiert wird, ist bedenklich in ihrem Einsatz als H_2O_2 -Regulator. Bei EDTA ist zudem eine Remobilisierung von Schwermetallen nicht völlig ausgeschlossen.

Es bestand daher der Wunsch, völlig phosphorfreie und EDTA-freie Bleichregulatoren (Stabilisatoren) zur Verfügung zu stellen. Die Entwicklung zeigte jedoch bisher, daß es nicht möglich zu sein schien, auf
25 Phosphate oder Phosphonate oder EDTA in solchen Regulatoren zu verzichten.

Es wurden nun Bleichregulator-Zusammensetzungen, die in wäßriger, alkalisch eingestellter Lösung eingesetzt werden, gefunden, die in wasser- und alkalifreier Form aus

- a) 0,1 bis 20 Gew.-Teilen Magnesium-Ionen, gerechnet als MgO ,
 - b) 3 bis 200 Gew.-Teilen Gluconsäure, gerechnet als freie Säure,
 - 30 c) 3 bis 25 Gew.-Teilen Nitrilotriessigsäure, gerechnet als freie Säure, und
 - d) 0 bis 40 Gew.-Teilen Zitronensäure, gerechnet als Zitronensäure-monohydrat,
- bestehen.

In bevorzugter Weise liegt der Bestandteil a) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-Teilen vor.

35 In weiterhin bevorzugter Weise liegt der Bestandteil b) in einer Menge von 10 bis 150 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 15 bis 120 Gew.-Teilen vor.

In weiterhin bevorzugter Weise liegt der Bestandteil c) in einer Menge von 4 bis 12 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 4 bis 8 Gew.-Teilen vor.

40 In weiterhin bevorzugter Weise liegt der Bestandteil d) in einer Menge von 4 bis 30 Gew.-Teilen, besonders bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teilen vor.

Die erfindungsgemäßen Bleichregulator-Zusammensetzungen werden in wäßriger, alkalisch eingestellter Lösung eingesetzt. Hierbei liegen die Bestandteile a), b), c) und d) zusammen in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte wäßrige, alkalisch eingestellte Lösung, vor. Zur alkalischen Einstellung wird ein Alkalihydroxid bis zur Erreichung eines pH-Wertes von 7,5 bis 14
45 zugesetzt. Ein solch weiter pH-Bereich bis zu einer stark alkalischen Einstellung ist grundsätzlich möglich, weil in der Bleichflotte, der die erfindungsgemäßen Bleichregulator-Zusammensetzungen zugesetzt werden, ohnehin Alkali zugesetzt werden muß. Zur Erhöhung der Lagerstabilität der erfindungsgemäßen Bleichregulator-Zusammensetzungen allein hat sich jedoch ein niedrigerer pH-Wert als günstiger erwiesen. Daher wird in bevorzugter Weise ein pH-Wert von 7,5 bis 12,5, besonders bevorzugt 7,5 bis 12 vorgenom-
50 men.

Als Alkalihydroxid ist aus Preisgründen das Natriumhydroxid bevorzugt, wenngleich grundsätzlich auch KOH oder LiOH möglich sind; es kann sowohl in fester Form als auch in der gut handhabbaren wäßrigen Lösung mit beispielsweise 10 bis 60 Gew.-% eingesetzt werden.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zum Bleichen von natürlichen pflanzlichen Fasern oder
55 ihren Gemischen mit synthetischen Fasern oder von Garnen, Geweben, Gewirken oder Vliesen aus solchen Fasern oder ihren Gemischen in Bleichflotten, die Wasser, Alkali, Wasserstoffperoxid, Netz-, Wasch- und Emulgiermittel sowie Bleichregulatoren enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß als Bleichregulatoren Zusammensetzungen der oben beschriebenen Art eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in einer Reihe verschiedener Ausführungsformen durchgeführt werden, die alle dem Fachmann als Stand der Technik geläufig sind: Bleichen in langer Flotte (Diskontinue oder Kontinue); Klotz-Kaltverweil-Verfahren (KKV); Pad Steam-Verfahren; Pad Roll-Verfahren und andere.

Natürliche pflanzliche Fasern, beispielsweise Baumwolle, Jute, Leinen oder Regenerat-Cellulose, sowie tierische Fasern, wie Seide und Wolle, sowie deren Mischungen mit Synthetics können erfindungsgemäß gebleicht werden. Bevorzugt seien pflanzliche Fasern, besonders bevorzugt Baumwolle und deren Mischungen genannt.

In den im erfindungsgemäßen Verfahren einzusetzenden Bleichflotten wird neben Wasser, Alkalihydroxid, Netz-, Wasch- und Emulgiermitteln und Wasserstoffperoxid eine erfindungsgemäße Bleichregulator-Zusammensetzung eingesetzt. Hierbei liegt Wasserstoffperoxid je nach Verfahren in einer Menge von 0,5-100 ml/l vor. Das Alkalihydroxid wird in einer Menge zugesetzt und nachgesetzt, daß ein pH-Wert von 7,5 bis 14 in der Bleichflotte aufrechterhalten wird. Netz-, Wasch- und Emulgiermittel sind solche, die dem auf diesem Gebiet tätigen Fachmann bekannt sind. Es handelt sich hierbei um Einzelstoffe oder Gemische aus anionische oder nicht-ionische Tenside, wie Fettsäuren und deren Salze, Fettsäurealkylester, Fettalkohole, Fettalkohol-polyglykolether, Glycerine, Alkylaromat-sulfonsäuren u.a.

In einer dem Fachmann bekannten Weise werden diese Tenside so gewählt und zusammengestellt, daß die unerwünschten Begleitstoffe der natürlichen pflanzlichen Fasern, wie Fette, Wachse und andere Pflanzenbestandteile (z.B. Reste von Samenkapseln u.a.) entfernt werden. Als Wasser kann vollentsalztes Wasser oder ein in üblicher Weise bereitgestelltes Brauchwasser, das je nach Vorkommen einen unterschiedlichen Härtegrad hat, eingesetzt werden.

Die Bleichregulator-Zusammensetzungen dienen als Stabilisatoren für das Wasserstoffperoxid. Dabei wird die Abgabe des Sauerstoffs zum Bleichen der Fasern reguliert. Gluconsäure, Nitrilotriessigsäure und gegebenenfalls Zitronensäure dienen der Komplexierung und "Maskierung" von Erdalkalimetallen, insbesondere der störenden Ca-Ionen und von Schwermetallen.

Grundsätzlich ist die komplexierende Wirkung des Gemisches aus Gluconsäure und Nitrilotriessigsäure ausreichend. In vielen Fällen ist es jedoch günstig und stellt daher eine vorteilhafte Variante der erfindungsgemäßen Bleichregulator-Zusammensetzungen dar, daß zusätzlich Zitronensäure eingesetzt wird. Gluconsäure und Nitrilotriessigsäure können sowohl als freie Säure als auch als Alkalisalz (bevorzugt als Natriumsalz) eingesetzt werden. Auch Zitronensäure, sofern sie zum Einsatz kommt, kann als Alkalimetallsalz oder als freie Säure eingesetzt werden. In bevorzugter Form wird die Zitronensäure als das technisch verfügbare Zitronensäuremonohydrat eingesetzt.

Magnesiumionen und Calciumionen als Beispiel für Erdalkalitionen sowie Eisen als Beispiel für Schwermetallionen, die komplexiert werden sollen, sind natürliche Bestandteile des üblicherweise verfügbaren Brauchwassers. Erdalkalitionen und Schwermetallionen können ferner als Verunreinigungen der zu bleichenden natürlichen pflanzlichen Fasern eingebracht werden. Beim Einsatz von vollentsalztem Wasser fehlt sowohl das zu komplexierende Calcium als auch das als Co-Stabilisator gewünschte Magnesium, während die durch Verunreinigungen der natürlichen pflanzlichen Fasern eingeschleppten Bestandteile weiterhin zu berücksichtigen sind. Bei Verwendung von vollentsalztem Wasser kann man daher bei der Menge an Gluconsäure, Nitrilotriessigsäure und, falls Zitronensäure eingesetzt wird, an Zitronensäure im unteren Teil der angegebenen Mengenbereiche arbeiten, während das fehlende Magnesium dadurch ausgeglichen wird, daß man im oberen Teil des angegebenen Mengenbereiches arbeitet.

Diese Abhängigkeiten unter Berücksichtigung des zur Verfügung stehenden Wassers und der Qualität der zu bleichenden Faser sind dem Fachmann bekannt. Die erfindungsgemäßen Bleichregulator-Zusammensetzungen sind in der Lage, den gesamten beschriebenen Anwendungsbereich zu überdecken.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Bleichregulator-Zusammensetzungen geschieht durch einfaches Zusammengeben, beispielsweise in folgender Reihenfolge bei folgender typischer Zusammensetzung:

1. 200 Gew.-Teile entsalztes H₂O werden vorgelegt;
2. 80 Gew.-Teile Zitronensäure-Monohydrat werden gelöst;
3. 20 Gew.-Teile MgO werden gelöst;
4. 280 Gew.-Teile Gluconsäure/Na-Gluconat (60 %ig) werden gelöst;
5. 50 Gew.-Teile Nitrilotriessigsäure-trinatriumsalz werden gelöst;
6. 106 Gew.-Teile NaOH (50 %ig) werden zugesetzt (pH-Wert bei 8,5-9) und
7. 264 Gew.-Teile entsalztes Wasser werden als Rest zu 1000 Gew.-Teilen zugesetzt.

Um einwandfrei färbare Materialien zu erzielen, ist es meist erforderlich, über das Bleichen hinaus noch weitere Behandlungsstufen vor- bzw. nachzuschalten:

- Sengen, Abbrennen der abstehenden Faserenden, um eine glatte Oberfläche zu erzielen. Dies ist üblicherweise der 1. Arbeitsgang.

- Abkochen, Beuchen, d.h. heiße Alkalibehandlung mit dem Ziel einer Vor-Extraktion der Faserbegleit-substanzen bzw. Aufquellung der Fasern und der Samenschalen der Baumwolle. Dies wird meist vor dem Bleichen durchgeführt.
- Laugieren, Merzerisieren, Behandlung mit hoch konzentrierten Alkali mehr oder weniger unter Spannung des Materiales zur Erzielung einer starken Faserquellung und damit Glanz sowie Eliminierung der unreifen bzw. toten Baumwollanteile, welche sich nicht oder schlecht anfärben lassen. Dies kann vor oder nach dem Bleichen durchgeführt werden.
- Säure-Extraktion, wird vor dem Bleichen durchgeführt, wenn extrem hohe Mengen an Schwermetallen vorliegen (Brauchwasser und/oder Fasersubstrat). Die Komplexbildner des Bleichregulators wären überfordert.
- Ferner kommen zur Erzielung sehr hoher Weißgrade auch weitere Bleichverfahren vor oder nach der Wasserstoffperoxid-Bleiche zur Anwendung. z.B.
 - Natriumhypochlorit-Bleiche
 - Natriumchlorit-Bleiche
 - reduktive Bleiche

mit und ohne Zusatz von Weißtönern.

Bei Verwendung von Wasserglas (Natriumsilikat) als Stabilisator treten besonders in Verbindung mit Ca-Salzen unlösliche Ca-Silikat-Ablagerungen auf Maschine und Material auf, dies trifft bei Verwendung des beschriebenen, erfindungsgemäßen Regulators nicht zu.

Die früher bzw. noch heute verwendeten und als unersetzlich geltenden Phosphonate sind biologisch nicht abbaubar und belasten die Abwässer. Das ebenfalls nicht abbaubare EDTA belastet die Gewässer darüber hinaus noch wegen der Gefahr der Remobilisierung der Schwermetallionen.

Beispiel 1

Eine typische Bleichregulator-Zusammensetzung erhält man durch Zusammengeben von 28 Gew.-% einer wäßrigen Natrium-gluconatlösung (60 %ig), 5 Gew.-% Nitrilotriessigsäure-trinatriumsalz, 8 Gew.-% Zitronensäure-monohydrat, 2 Gew.-% Magnesiumoxid und 6 Gew.-% 50 %iger Natronlauge. Der Rest (51 Gew.-%) ist voll entsalztes Wasser. Die Zusammensetzung hatte einen pH-Wert von 7,5.

Beispiel 2

Typische Bleichflotten bestehen aus

		Verfahren		
		lange Flotte	KKV-Bleiche	PAD- Steam
		1) 60 min 98° C	2) 24 h Raumtemp.	3) 10 min. 100° C
Wasser von 0-20° evtl. Mg-Salz	dH g/l	0,1	0,2-0,4	0,2-0,4
Bleichregulator (erfindungsgemäß)	"	0,5	8	4
Natronlauge (38 gew.-%ig)	"	1	25	20
Wasserstoffperoxid (35 gew.-%ig)	"	2	50	40
Tensid (Netz/Waschmittel)	"	0,5	4	4

1) Das Roh-Material wird bei einem Verhältnis zur
Flotte von 1:10 bei Kochtemperatur 60 min gebleicht,
5 gespült und getrocknet.

2) KKV = Klotz-Kaltverweil-Verfahren; das Material
wird mit der Bleichflotte beaufschlagt (100 %
10 Flottenaufnahme) 24 h bei Raumtemperatur verweilt,
ausgewaschen und getrocknet.

3) Das entschlichtete Material wird mit Bleichflotte
beaufschlagt (100 % Flottenaufnahme), 10 min. bei
15 Sattedampf (100°C) verweilt, gewaschen und getrock-
net.
20

Die Materialien nach der Behandlung auf Schädigung
25 geprüft sowie die Aufhellung gemessen.

Beispiel 3

30 Eine weitere typische Variante einer Zusammensetzung eines erfindungsgemäßen Regulators ist:

234,10 Gew.-Teile	entsalztes Wasser
125,00 "	Zitronensäure-Monohydrat
35 31,20 "	Magnesiumoxid
437,50 "	Gluconsäure/Na-gluconat (60 %ig)
78,20 "	Nitrilotriessigsäure-Na ₃ -Salz
40 94,00 "	Natronlauge (50 %ig)

Die Zusammensetzung hat einen pH-Wert von 7,5.

Beispiel 4

Erfindungsgemäßer Bleichregulator ohne Zitronensäure

EP 0 557 730 A1

	618,00 Gew.-Teile	entsalztes Wasser
	20,00 "	MgO
5	280,00 "	Gluconsäure/Na-gluconat (60 %ig)
	50,00 "	Nitrilotriessigsäure-Na ₃ -Salz
	32,00 "	NaOH 50 %

		Verfahren		
		1	2	3
	Schädigung:			
15	DP-Werte vor Bleiche	2400	2400	2400
	" nach Bleiche	2300	2250	2000
	Weißgrad			
20	Remission 460 nm (%)	83,8	83,4	83,6
	nach Bleiche			

25 Mit Bleichflotten, welche keinen Regulator enthielten, wurden nach den o.g. Bedingungen gleiches Material gebleicht und im Vergleich zu o.g. Werten folgende Resultate gefunden:

		Verfahren		
		1	2	3
30	DP-Wert			
	nach Bleiche	1950	2000	1590
35	Weißgrad			
	Remission 460 nm %			
40	nach Bleiche	79,5	79,4	78,3

Beispiel 5

45 In Kochversuchen mit einer typischen Bleichrezeptur am Rückflußkühler unter Belastung der Bleichflotte mit Eisensalz (Fe⁺⁺⁺Sulfat 1:1000) wurde die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Regulators demonstriert:

Durchführung:

50 200 ml einer Bleichflotte mit folgender Zusammensetzung wurden 30 min am Rückflußkühler gekocht und die Gehalte an Wasserstoffperoxid nach 15 und 30 min. ermittelt (Versuch a mit erfindungsgemäßem Regulator; Versuch b ohne Regulator).

55

		Versuch	
		a	b
	Lewatitwasser		
5	Natronlauge (32 gew.-%ig)	5	5
	Regulator (erf. gem.)	3,5	-
	Wasserstoffperoxid (35 Gew.-%)	10	10
10	Fe ⁺⁺⁺ Sulfatlösung (1:1000)	20	20
H ₂ O ₂ -Gehalt (ml/l)			
15	zur Beginn	10,1	10,2
	nach 15 min	8,3	0,5
	nach 30 min	5,6	0

20

Beispiel 6

Eine weitere Bleichregulator-Zusammensetzung erhält man aus

25 80 Gew.-Teilen Citronensäure-Monohydrat
20 Gew.-Teilen MgO
280 Gew.-Teilen Naglusol (Gluconsäure/Na-gluconat, 60 %)
50 Gew.-Teilen Nitrilotriessigsäure-Na₃-salz
106 Gew.-Teilen Natronlauge (50 %)

30 464 Gew.-Teilen entsalztes Wasser.
Die Zusammensetzung hat einen pH-Wert von 11,2.

Patentansprüche

- 35 1. Bleichregulator-Zusammensetzungen, die in wäßriger, alkalisch eingestellter Lösung eingesetzt werden, bestehend in wasser- und alkalifreier Form aus
- a) 0,1 bis 20 Gew.-Teilen Magnesium-Ionen, gerechnet als MgO,
 - b) 3 bis 200 Gew.-Teilen Gluconsäure, gerechnet als freie Säure,
 - c) 3 bis 25 Gew.-Teilen Nitrilotriessigsäure, gerechnet als freie Säure, und
 - 40 d) 0 bis 40 Gew.-Teilen Zitronensäure, gerechnet als Zitronensäure-monohydrat.
2. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil a) in einer Menge von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,1 bis 8 Gew.-Teilen vorliegt.
- 45 3. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil b) in einer Menge von 10 bis 150 Gew.-Teilen, bevorzugt 15 bis 120 Gew.-Teilen vorliegt.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil c) in einer Menge von 4 bis 12 Gew.-Teilen, bevorzugt 4 bis 8 Gew.-Teilen vorliegt.
- 50 5. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil d) in einer Menge von 4 bis 30 Gew.-Teilen, bevorzugt 5 bis 25 Gew.-Teilen vorliegt.
- 55 6. Zusammensetzungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zum Einsatz als wäßrige, alkalisch eingestellte Lösung die Bestandteile a), b), c) und d) zusammen in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 25 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die gesamte wäßrige, alkalisch eingestellte Lösung, vorliegen und daß zur alkalischen Einstellung Alkalihydroxid bis zur Erreichung eines pH-Wertes von 7,5 bis 14 zugesetzt wird.

EP 0 557 730 A1

7. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkalihydroxid Natriumhydroxid in fester Form oder als 10 bis 60 gew.-%ige Lösung eingesetzt wird.

5 8. Zusammensetzungen nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß eine alkalische Einstellung bis zu einem pH-Wert von 7,5 bis 12,5 bevorzugt 7,5 bis 12 vorgenommen wird.

10 9. Verfahren zum Bleichen von natürlichen pflanzlichen Fasern auf Cellulose-Basis, Regeneratcellulose, Seide, Wolle oder ihren Gemischen mit synthetischen Fasern oder von Garnen, Geweben, Gewirken oder Vliesen aus solchen Fasern oder ihren Gemischen in Bleichflotten, die Wasser, Alkali, Wasserstoffperoxid, Netz-, Wasch- und Emulgiermittel sowie Bleichregulatoren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß als Bleichregulatoren solche nach Anspruch 1 eingesetzt werden.

15 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Fasern Cellulose, Regeneratcellulose, Wolle, Seide, Mischungen mit Synthesefasern oder ihre Verarbeitungsformen gebleicht werden.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 1290

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 18, 3. Mai 1976, Columbus, Ohio, US; abstract no. 123349, YOTSUYA, MINORU ET AL. 'Bleaching of textiles' * Zusammenfassung * & JP-A-50 157 667 (MITSUBISHI GAS CHEMICAL CO., INC.) 19. Dezember 1975 ---	1,9	D06L3/02 C11D3/39
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 78, no. 12, 26. März 1973, Columbus, Ohio, US; abstract no. 73587, KAKINUMA, KAZUMI ET AL. 'Bleaching of cellulose fiber textiles with hydrogen peroxide and hydroxycarboxylic acid' * Zusammenfassung * & JP-A-47 025 485 (TOYOBO CO., LTD.) 20. Oktober 1972 ---	1,9	
A	US-A-2 927 082 (YOUNG ET AL.) * das ganze Dokument * ---	1,9	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.5)
A	US-A-3 345 303 (SCHMID) * das ganze Dokument * -----	1,9	D06L C11D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 04 JUNI 1993	Prüfer DELZANT J-F.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			